

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of: M. Shibutani

Serial No.: 0 /

Group No.:

Filed: January 30, 2004

Examiner:

For: Dispersing Agent Comprising Vinyl Alcohol Polymer
Having Conjugated Double Bonds in its Molecule

Commissioner of Patents and Trademarks

Washington, D.C. 20231

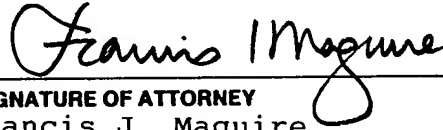
TRANSMITTAL OF CERTIFIED COPY

Attached please find the certified copy of the foreign application from which priority is claimed for this case:

Country : Japan
Application Number : JP 2003-022376
Filing Date : January 30, 2003

Reg. No. 31,391

Tel. No. (203) 261-1234



SIGNATURE OF ATTORNEY

Francis J. Maguire

Type or print name of attorney

WARE, FRESSOLA, VAN DER SLUYS & ADOLPHSON

P.O. Address

755 Main Street, PO Box 224

Monroe CT 06468

NOTE: The claim to priority need be in no special form and may be made by the attorney or agent if the foreign application is referred to in the oath or declaration as required by § 1.63.

CERTIFICATE OF MAILING (37 CFR 1.10) 1.10

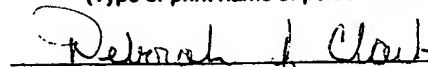
I hereby certify that this paper (along with any paper referred to as being attached or enclosed) is being deposited with the United States Postal Service on the date shown below with sufficient postage as first class mail in an envelope addressed to the: Commissioner of Patents and Trademarks, Washington, D.C. 20231.

Exp. Mail No
EV 393300860 US

Date: January 30, 2004

Deborah J. Clark

(Type or print name of person mailing paper)



(Signature of person mailing paper)

(Transmittal of Certified Copy [5-4])

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 月 3 0 日
Date of Application:

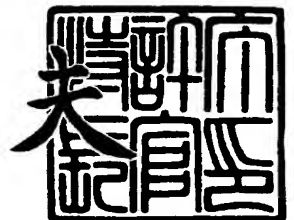
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 2 2 3 7 6
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 0 2 2 3 7 6]

出 願 人 日 本 合 成 化 学 工 業 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 2 月 1 6 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 1 0 4 3 9 1

【書類名】 特許願

【整理番号】 JP-13813

【提出日】 平成15年 1月30日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 C08F 2/20

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府茨木市室山2丁目13番1号 日本合成化学工業株式会社中央研究所内

【氏名】 渋谷 光夫

【特許出願人】

【識別番号】 000004101

【氏名又は名称】 日本合成化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100065226

【弁理士】

【氏名又は名称】 朝日奈 宗太

【電話番号】 06-6943-8922

【選任した代理人】

【識別番号】 100098257

【弁理士】

【氏名又は名称】 佐木 啓二

【選任した代理人】

【識別番号】 100117112

【弁理士】

【氏名又は名称】 秋山 文男

【選任した代理人】

【識別番号】 100117123

【弁理士】

【氏名又は名称】 田中 弘

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001627

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0115352

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 分子内に共役二重結合を有するポリビニルアルコール系分散剤

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 分子内にカルボニル基を有し、残存脂肪酸エステル基のブロックキャラクターが 0.5 以上であるポリビニルアルコール系樹脂であって、ポリビニルアルコール樹脂の 0.1 重量%水溶液の紫外線吸収スペクトルによる 215 nm、280 nm、320 nm のそれぞれの吸光度が 0.1 以上であるポリビニルアルコール系分散剤。

【請求項 2】 ポリビニルアルコール系樹脂の 0.1 重量%水溶液の紫外線吸収スペクトルにおいて、215 nm、280 nm、320 nm のそれぞれの吸光度が 0.2 以上である請求項 1 記載のポリビニルアルコール系分散剤。

【請求項 3】 1～3 価の金属の塩または水酸化物を含有する請求項 1 または 2 記載のポリビニルアルコール系分散剤。

【請求項 4】 1～3 価の金属が、ナトリウム、マグネシウム、カルシウム、亜鉛およびアルミニウムからなる群から選択される少なくとも 1 種である請求項 3 記載のポリビニルアルコール系分散剤。

【請求項 5】 1～3 価の金属の塩が炭酸数 3 以下の脂肪族カルボン酸塩である請求項 3 または 4 記載のポリビニルアルコール系分散剤。

【請求項 6】 ポリビニルアルコール系樹脂を押出機に供給し、樹脂温度 175～250℃で押出処理して得られる請求項 1、2、3、4 または 5 記載のポリビニルアルコール系分散剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、分子内に共役二重結合を有し、かつ脂肪酸エステルユニットのブロック性が低い重合体からなるポリビニルアルコール系分散剤に関する。

【0002】

【従来の技術】

ビニル系樹脂の工業的な製造は、分散剤の存在下で、ビニル系モノマーを水性

媒体中に分散させ、油溶性の重合開始剤を重合槽に仕込んだ後、昇温して重合を行なうバッチ式の懸濁重合が一般的である。最近では、生産性を向上させるために重合1バッチに要する時間を短縮することが求められており、重合反応熱の除去速度を増加させるためにリフラックスコンデンサー付きの重合槽を用いたり、昇温時間を短縮するために予め加熱した水性媒体を仕込む方法（ホットチャージ法）が提案されている。

【0003】

しかしながら、たとえば、塩化ビニル系樹脂の製造工程において、リフラックスコンデンサー付きの重合槽を用いる場合には、塩化ビニル系モノマーの気体が凝縮することに伴ってリフラックスコンデンサー付近の圧力が低下することから、ウェットフォームやドライフォームが激しくなるという問題があった。ウェットフォームとは、主として重合の分散剤として使用するポリビニルアルコールに起因する水を主成分とする発泡である。ドライフォームとは、塩化ビニル系樹脂、塩化ビニルモノマーまたは塩化ビニル粒子を主成分とする発泡であり、主として重合の中期から後期に発生する。ウェットフォームやドライフォームが発生した場合には、重合槽内の有効容積が減少して生産性が低下するという問題点を有し、さらに、ドライフォームが発生した場合には、リフラックスコンデンサーにスケールが付着して重合槽の温度コントロールができなくなるというおそれもある。なお、リフラックスコンデンサーを使用しない場合には、ドライフォームは発生しないが、重合時間が長くなり生産性が低いという問題があった。

【0004】

これらの対策として、リフラックスコンデンサーにおける重合反応熱の除去量が低い段階で、部分ケン化ポリビニルアルコールなどの分散剤を添加する方法が開示されている（たとえば、特許文献1および2参照）。しかしながら、これらの方法では、ドライフォーム発生が激しくなり、塩化ビニル系樹脂の充填比重が低下しやすいという問題があった。

【0005】

また、重合開始前または特定の重合転化率の時点で、特定のケン化度や重合度などを有する部分ケン化ポリビニルアルコールを添加する方法も開示されている

(たとえば、特許文献3～6参照)。しかし、これらの方法では、リフラックスコンデンサーを使用していないことから、重合時間が長くなり生産性が低いという問題があった。

【0006】

また、リフラックスコンデンサーを使用し、重合開始前または特定の重合転化率の時点で、特定のケン化度や重合度などを有する部分ケン化ポリビニルアルコールを添加する方法も開示されている(たとえば、特許文献7～9参照)。これらの方法では、リフラックスコンデンサー付きの重合槽を使用しているため、生産性は高いが、ドライフォームを抑制する消泡性に関しては充分ではなく、スケールが付着するなどの問題が残るものであり、近年の技術の高度化に伴い、さらなる改良が望まれるところである。

【0007】

一方、ビニル系化合物の懸濁重合に使用される分散剤として、分子内に共役二重結合を有したポリビニルアルコール系樹脂を使用することにより、優れた物性を有するビニル系樹脂が製造されることが開示されている(たとえば、特許文献9および10参照)。しかし、これらの分子内に共役二重結合を有したポリビニルアルコール系樹脂からなる分散剤の製造方法では、約150℃で5～6時間熱処理を行なうことが必要であり、製造コストが高くなるという問題があった。また、製造工程において、酸素との接触する機会が多いため、不溶解物が生じる可能性があるとともに、残存する酢酸基のランダム性が上がらないという問題もあった。また、分子内に共役二重結合を導入したポリビニルアルコール系樹脂を分散剤として用いて、懸濁重合を行なうことによって得られたビニル系化合物の重合体は、広い粒径分布を有していた。これは、従来の脱酢酸処方で分子内に導入された共役二重結合の分布が不均一であるためと考えられる。

【0008】

また、重合中の発泡性を抑制できる分散剤も開示されている(例えば、特許文献11参照)。発泡性をある程度抑制しているものの、保護コロイドとしての働きは不十分であるため、硬質塩化ビニルの製造時に、粗粒子が生成するという問題がある。

【0009】

したがって、界面活性剤能を有し、かつ発泡を抑制することのできる分散剤が要求されている。

【0010】

【特許文献1】

特開平2-180908号公報

【特許文献2】

特開平3-212409号公報

【特許文献3】

特開昭55-137105号公報

【特許文献4】

特開平7-179507号公報

【特許文献5】

特開平7-53607号公報

【特許文献6】

特開平7-18007号公報

【特許文献7】

特開平10-1503号公報

【特許文献8】

特開平11-116630号公報

【特許文献9】

特開2001-122910号公報

【特許文献10】

特開平8-269112号公報

【特許文献11】

特開平8-283313号公報

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、ビニル系化合物の重合に使用した場合に、重合中の発泡を抑制する

ことのできるポリビニルアルコール系分散剤を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】

すなわち、本発明は、分子内にカルボニル基を有し、残存脂肪酸エステル基のブロックキャラクターが0.5以上であるポリビニルアルコール系樹脂であって、ポリビニルアルコール樹脂の0.1重量%水溶液の紫外線吸収スペクトルによる215nm、280nm、320nmのそれぞれの吸光度が0.1以上であるポリビニルアルコール系分散剤に関する。

【0013】

ポリビニルアルコール系樹脂の0.1重量%水溶液の紫外線吸収スペクトルにおいて、215nm、280nm、320nmのそれぞれの吸光度が0.2以上であることが好ましい。

【0014】

ポリビニルアルコール系分散剤が、1～3価の金属の塩または水酸化物を含有することが好ましい。

【0015】

1～3価の金属が、ナトリウム、マグネシウム、カルシウム、亜鉛およびアルミニウムからなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましい。

【0016】

1～3価の金属の塩が炭酸数3以下の脂肪族カルボン酸塩であることが好ましい。

【0017】

ポリビニルアルコール系樹脂を押出機に供給し、樹脂温度175～250℃で押出処理して得られるポリビニルアルコール系分散剤に関する。

【0018】

【発明の実施の形態】

本発明のポリビニルアルコール系分散剤は、分子内にカルボニル基を有したポリビニルアルコール(PVA)系樹脂からなる。

【0019】

分子内にカルボニル基を有するPVA系樹脂の製造方法は、とくに限定されず、周知の重合方法、たとえば酢酸ビニルを重合してポリ酢酸ビニルを製造し、これをケン化する通常の製法において得られたPVA系樹脂を過酸化水素などの酸化剤で酸化処理する方法、連鎖移動剤の共存下に重合を行なうなど、任意の方法でカルボニル基含有PVA系樹脂を調製する方法、1-メトキシビニルアセテートなどの共存下で酢酸ビニルを重合してポリ酢酸ビニルを製造し、これをケン化してカルボニル基含有PVA系樹脂を得る方法、酢酸ビニルの重合時にエアを吹き込んでポリ酢酸ビニルを得た後ケン化を行なってカルボニル基含有PVA系樹脂とする方法などがあげられる。工業的には上記の酢酸ビニル単量体をアルデヒド類やケトン類などの連鎖移動剤の共存下で重合を行ない、さらにケン化してカルボニル基を含有するPVA系樹脂を得る方法が特に有利である。

【0020】

連鎖移動剤としては、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、n-ブチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、クロトンアルデヒドなどのアルデヒド類、アセトン、メチルエチルケトン、ヘキサノン、シクロヘキサノンなどのケトン類があげられる。これらの中でも、酢酸ビニルのカルボニル化合物への連鎖移動の制御の容易さより、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、プロピオンアルデヒド、n-ブチルアルデヒドが好ましい。

【0021】

連鎖移動剤の添加量は、添加する連鎖移動剤の連鎖移動定数や目的とするPVA系樹脂の重合度などにより調整されるが、通常、酢酸ビニル単量体に対して0.1～5重量%が好ましく、0.5～3重量%がより好ましい。また、連鎖移動剤は、重合初期に一括で仕込んでもよく、重合反応時に仕込んでもよい。連鎖移動剤を任意の方法で仕込むことにより、PVA系樹脂の分子量分布のコントロールを行なうことができる。

【0022】

酢酸ビニルの重合方法には、とくに制限はなく、公知の重合方法が任意に用いられる。通常、メタノール、エタノールあるいはイソプロピルアルコールなどのアルコールを溶媒とする溶液重合が行なわれる。バルク重合、乳化重合、懸濁重

合を行なうことも可能である。かかる溶液重合において、酢酸ビニル単量体は、分割して仕込んでもよいし、一括で仕込んでもよく、任意の手段を用いてよい。重合開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル、アセチルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、アゾビスジメチルバレロニトリル、アゾビスメトキシバレロニトリルなどの公知のラジカル重合開始剤を使用することができる。重合反応温度は、40℃～溶媒の沸点程度の範囲から選択される。

【0023】

酢酸ビニルは、必要であれば、酢酸ビニルと重合可能な単量体、たとえばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、マレイン酸モノアルキルなどの不飽和カルボン酸あるいはこれら不飽和酸のアルキルエステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミドなどのニトリルまたはアミド、エチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸などのオレフィンスルホン酸あるいはこれらの塩、酢酸ビニル以外のビニルエステル、飽和分岐脂肪酸ビニル、ビニルエーテル、ビニルケトン、エチレン、 α -オレフィン、ハロゲン化ビニル、ハロゲン化ビニリデン、ビニルエチレンカーボネート、3,4-ジアセトキシ-1-ブテンなどと共重合させることができる。

【0024】

得られるポリ酢酸ビニルのケン化は、ポリ酢酸ビニル酢酸をアルコールに溶解させたのち、アルカリ触媒または酸触媒の存在下で行なわれる。アルコールとしては、メタノール、エタノール、ブタノール、イソプロパノール、メタノールと酢酸メチルの混合溶媒、各種アルコールと酢酸メチルの混合溶媒などを使用することができる。アルコール中のポリ酢酸ビニルの濃度は、20～50重量%の範囲から選ばれる。

【0025】

また、工業的には、種々の誘電率の溶剤の共存下でアルカリケン化を行なうことでブロックキャラクターのコントロールが可能となる。とくに、ケン化時の溶媒の誘電率として、32 c.g.s.e.s.u. 以下の溶剤を用いることが好ましい。誘電率が32 c.g.s.e.s.u. 以下の溶媒としては、メタノール (31.2 c.g.s.e.s.u.

)、酢酸メチル／メタノール＝1／3 (27.1c.g.s.e.s.u.)、酢酸メチル／メタノール＝1／1 (21.0c.g.s.e.s.u.)、酢酸メチル／メタノール＝3／1 (13.9c.g.s.e.s.u.)、酢酸メチル (7.03c.g.s.e.s.u.)、イソプロピルアセテート (6.3c.g.s.e.s.u.)、トリクロロエチレン (3.42c.g.s.e.s.u.)、キシレン (2.37c.g.s.e.s.u.)、トルエン (2.38c.g.s.e.s.u.)、ベンゼン (2.28c.g.s.e.s.u.)、アセトン (21.4c.g.s.e.s.u.) などがあげられる。これらの中でも、メチル／メタノールの混合溶媒が好ましく用いられる。

【0026】

本発明のケン化においても、上記の工業的に使用されている溶媒を用いることができる。

【0027】

アルカリ触媒としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムメチラート、ナトリウムエチラート、カリウムメチラートなどのアルカリ金属の水酸化物やアルコラートのようなアルカリ触媒を用いることができる。酸触媒としては、塩酸、硫酸などの無機酸水溶液、p-トルエンスルホン酸などの有機酸を用いることができる。アルカリ触媒の使用量は、酢酸ビニルに1モルに対して1～100ミリモル当量にすることが好ましく、1～40ミリモル当量がより好ましく、さらには好ましくは1～20ミリモル当量である。アルカリ触媒の使用量が、1ミリモル当量未満のときには、目的とするケン化度まで、ケン化度をアップすることが困難となる傾向にあり、100ミリモル当量をこえると、目的とするケン化度よりもケン化度が高くなり過ぎる傾向となり、好ましくない。

【0028】

ケン化を行なうときの温度は、とくに制限されないが、通常10～70℃が好ましく、20～50℃がより好ましい。

【0029】

ケン化は、ベルト滞留機上での連続ケン化、またはバッチケン化が行なわれ、バッチケン化の場合、ケン化反応は通常2～3時間にわたって行なわれる。

【0030】

得られるPVA系樹脂は、分子内にカルボニル基を含有する。カルボニル基の含有量は、0.05モル%以上が好ましく、0.1モル%以上がより好ましい。含有量が0.05モル%未満では、ビニレン基の生成量が不十分となり、分散剤としての保護コロイド性が低下し、分散剤使用量が増加する傾向にある。

【0031】

PVA系樹脂のケン化度は、65～98モル%が好ましく、68～85モル%がより好ましく、68～82モル%がさらに好ましい。ケン化度が65モル%未満では、水分散がわるくなり、98モル%をこえると界面活性能が低下して塩化ビニルモノマーの分散性がわるくなり、懸濁重合時にブロックを生成しやすくなる傾向にある。

【0032】

PVA系樹脂中の1,2-グリコール結合量は、ポリ酢酸ビニルの重合温度でコントロールされるが、該1,2-グリコール結合量は、1.0～3.5モル%の範囲で含まれていることが好ましい。

【0033】

PVA系樹脂の平均重合度は、200～3000が好ましく、400～1200がより好ましい。平均重合度が200未満では、保護コロイド性が低くなりすぎて懸濁重合時に凝集を起こしやすくなり、3000をこえると、塩化ビニルの可塑剤吸収性が低下するため好ましくない。

【0034】

本発明のポリビニルアルコール系分散剤には、PVA中の1,2-グリコール結合の一部切断し、分子内カルボニル基の量を増加することが可能な点から、1～3価の金属の塩または水酸化物を含有することが好ましい。

【0035】

ここで、PVA中の1,2-グリコール結合の一部とは、1,2-グリコール結合の全量の15%以内程度のことをいう。

【0036】

1～3価の金属としては、ナトリウム、マグネシウム、カルシウム、亜鉛およびアルミニウムなどのアルカリ金属、アルカリ土類金属が好ましいが、それらの

中でも、分子内カルボニル基に隣接する残酢酸基からの脱酢酸の効率の点から、ナトリウム、マグネシウム、およびカルシウムからなる群から選択される1種以上であることが好ましい。

【0037】

1～3価の金属の塩は、水、メタノールなどのアルコールへの溶解または膨潤を示すなどの工業的扱いの容易さの点から、塩が炭素数3以下の脂肪族カルボン酸塩であることが好ましい。

【0038】

炭素数3以下の脂肪族カルボン酸塩としては、酢酸塩、プロピオン酸塩があげられる。

【0039】

1～3価の金属の塩または水酸化物の具体例としては、水酸化アルミニウム、酢酸ナトリウム、酢酸マグネシウム、酢酸カルシウム、プロピオン酸カルシウム、酢酸亜鉛、などのアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩などがあげられる。これらの中でも、水および／またはメタノールなどに溶解して工業的に取り扱いやすいという点から、酢酸マグネシウム4水和物や酢酸カルシウムが好ましい。

【0040】

1～3価の金属の塩または水酸化物の含有量は、0.1～3モル%が好ましく、0.2～2モル%がより好ましく、0.2～1.5モル%がさらに好ましい。1～3価の金属の塩または水酸化物の添加量が0.1モル%未満では、熱処理時の共役二重結合の生成効率が低下する傾向にあり、3モル%をこえると、PVA重合度の低下が大きくなる傾向にある。

【0041】

1～3価の金属の塩または水酸化物をPVA系樹脂に添加する方法は、とくに限定されない。ケン化前のペーストやケン化後のスラリーまたはPVA粉末などを押出機で熱処理する際に直接添加してもよいが、好ましくはメタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコールまたは水に溶解または分散させて3～15重量%程度の濃度の溶液状または分散液状で、ケン化後のPVA系樹脂スラリー

ーに添加し、PVA系樹脂に分配させる方法が好ましい。

【0042】

本発明のポリビニルアルコール系分散剤は、前記のPVA系樹脂単独、または、2種以上をブレンドして使用することもできる。2種以上をブレンドして使用することにより、粘度、重合度、ケン化度、分子量分布を調整することができ、その結果、界面活性能の制御範囲を大幅に広げることができる。

【0043】

また、本発明のポリビニルアルコール系分散剤は、1種以上のPVA系樹脂、および／または前記の1～3価の金属の塩または水酸化物を含有するPVA系樹脂を、押出機に供給し、PVA系樹脂の温度を好ましくは175～250℃、より好ましくは190～220℃の範囲として、押出処理することにより、製造することができる。175℃未満では、共役二重結合導入効率が低下する傾向にあり、250℃をこえると、PVA系樹脂の分解が激しく、ゲルの生成の原因となり、該PVA中にコゲなどの異物が混入する傾向にある。滞留時間は、1～15分が好ましく、2～10分がより好ましい。1分未満では、共役二重結合導入効率が低くなる傾向にあり、15分をこえると、PVA中にコゲなどの異物混入の原因となり好ましくない。

【0044】

押出機としては、単軸押出機、または2軸押出機のいずれを使用することもできるが、2軸押出機を使用することが好ましい。2軸押出機としては、噛み合い型同方向回転2軸押出機、噛み合い型異方向回転2軸押出機、非噛み合い型2軸押出機、切り替え型2軸押出機などを使用することができる。

【0045】

押出機を使用して、PVA系樹脂を溶融熱処理することで、PVA系樹脂中に残存する脂肪酸エステル基の脱酢酸反応により共役二重結合が生成し、その結果として酢酸ビニルユニットのランダム性が向上し、発泡抑制効果が生じる。また、従来の方法では、熱処理工程において、酸素との接触が避けられないため、不溶解物が生成することもあるが、押出機中で行なうことにより、その問題も解消された。

【0046】

本発明のポリビニルアルコール系分散剤であるPVA系樹脂は、0.1重量%水溶液の紫外線吸収スペクトルによる215nm、280nm、320nmのそれぞれの吸光度が、0.1以上であり、0.2以上であることが好ましく、0.25以上であることがより好ましい。ここで、紫外線吸収スペクトルの215nmでの吸収は、PVA系樹脂中の $-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-$ の構造に帰属し、280nmは、PVA系樹脂中の $-\text{CO}-(\text{CH}=\text{CH})_2-$ の構造に帰属し、320nmは、PVA系樹脂中の $-\text{CO}-(\text{CH}=\text{CH})_3-$ の構造に帰属する。PVA系樹脂中の共役二重結合の量が増加すると、それに伴って吸光度も高くなり、保護コロイド性などの界面活性が向上する。それぞれの吸光度が0.1未満の場合には、懸濁重合のポリビニルアルコール系分散剤として使用した場合に、重合安定性が低く、得られる重合体の粒径分布が広くなる、または、粗粒が生じるという問題がある。

【0047】

本発明のポリビニルアルコール系分散剤であるPVA系樹脂に残存する脂肪酸エステル基のブロックキャラクターは0.5以上であり、0.55以上であることが好ましい。ブロックキャラクターが0.5未満では、塩化ビニル重合時の発泡抑制効果が低くなる。ここで、ブロックキャラクター(η)とは、 $^{13}\text{C}-\text{NMR}$ の測定により38~49ppmの範囲に見られるメチレン炭素部分に基づく吸収〔(OH, OH) dyadの吸収、(OH, OR) dyadの吸収、(OR, OR) dyadの吸収〕の吸収強度比から求められるもので、PVA中の残酢酸基の配列の連続性の程度を示すものであり、値が大きいほど、残存する脂肪酸エステル基のランダム性が高いことを示す。ただし、本発明において、Rは、アセチル基($\text{CH}_3\text{CO}-$)である。また、ブロックキャラクター、およびその測定方法に関しては、ポバール(発行所: 高分子刊行会、1984)およびMacromolecules, 10, 532 (1977)に詳述されている。

【0048】

つぎに、本発明のポリビニルアルコール系分散剤であるPVA系樹脂を用いたビニル系化合物(塩化ビニル)の懸濁重合方法について説明する。

【0049】

本発明のポリビニルアルコール系分散剤用いた懸濁重合方法は、塩化ビニル系の単量体の通常の懸濁重合において用いられるいかなる方法も採用することができる。

【0050】

懸濁重合においてPVA系樹脂の添加方法は、PVA系樹脂を粉末のまま、あるいは溶液状で、重合の初期に一括仕込みしても、重合の途中で分割して添加することもできる。また、PVA系樹脂のケン化度が低く（67モル%未満程度）、水分散体となる場合には、水分散液として添加することができる。とくに溶液状においては、PVA系樹脂が水溶性の場合には、水溶液で、また非水溶液の場合でもアルコール、ケトン、エステルなどの有機溶媒またはこれら有機溶媒と水との混合溶媒に溶解させて溶液として添加することができる。水分散液においては、ケン化度が65モル%以下の場合でも、カルボン酸変性などによりPVA系樹脂が水への自己分散性をもつ場合は、そのまま水分散液に添加することができる。

【0051】

PVA系分散剤の使用量は、特に制限はないが、通常塩化ビニル系単量体100重量部に対して5重量部以下が好ましく、0.01～1重量部がより好ましく、さらに好ましくは、0.02～0.2重量部が好ましい。

【0052】

懸濁重合において、種々の分散助剤、触媒を併用することも可能である。

【0053】

分散助剤としては、ケン化度65モル%未満、重合度100～750、なかでもケン化度30～60モル%で重合度180～650の部分ケン化ポリビニルアルコールが好適にもちいられる。

【0054】

また、水溶性、または水分散性であり、イオン基などを導入することにより、自己乳化性が付与された分散助剤であってもよい。具体的には、ゴーセーフアイマーLL-02、ゴーセーフアイマーL-5407、ゴーセーフアイマーL-7

514、ゴーセーフアイマー LW100、ゴーセーフアイマー LW200、ゴーセーフアイマー LW300、ゴーセーフアイマー LS210 など（日本合成化学工業（株）製）の分散助剤や LM-20、LM-25、LM-10HD（（株）クラレ製）、alcotex 55-002H（シンソマー社製）、Sigma 404W、Sigma 202 など（シグマ社製）の分散助剤があげられる。

【0055】

本発明の PVA 系分散剤と分散助剤の添加量の重量比は、分散剤の種類などによって一概に言えないが、90/10～30/70 の範囲が好ましく、特に 80/20～50/50 が好ましい。

【0056】

分散助剤を併用することにより、塩化ビニル系化合物粒子表面のスキン層の形成を防止すると共に粒子内部の 1～数ミクロンオーダーの基本粒子（1次粒子）の凝集を制御することができ、得られる塩化ビニル化合物のポロシティー分布、可塑剤吸収性、脱モノマー性などの物性がさらに改善される。

【0057】

触媒としては、油溶性の触媒であればいずれでもよく、たとえばベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、 $\alpha \cdot \alpha'$ -アゾビスイソブチロニトリル、 $\alpha \cdot \alpha'$ -アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル、アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキサイドあるいはこれらの混合物が使用される。

【0058】

また、本発明のポリビニルアルコール系分散剤である PVA 系樹脂以外の公知の分散剤、例えば高分子物質を併用することも可能である。高分子物質としては、平均重合度 100～4,000、ケン化度 0～95 モル% の PVA またはその誘導体があげられる。PVA の誘導体としては、PVA のホルマール化物、アセタール化物、ブチラール化物、ウレタン化物、スルホン酸、カルボン酸などとのエステル化物などがあげられる。さらにビニルエステルとそれと共重合可能な単量体との共重合体ケン化物があげられ、単量体としてはエチレン、プロピレン、イソブチレン、 α -オクテン、 α -ドデセン、 α -オクタデセンなどのオレフィ

ン類、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸などの不飽和酸類あるいはその塩あるいはモノまたはジアルキルエステルなど、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのニトリル類、アクリルアミド、メタクリルアミドなどのアミド類、エチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホンなどのオレフィンスルホン酸あるいはその塩類、アルキルビニルエーテル類、ビニルケトン、N-ビニルピロリドン、塩化ビニル、塩化ビニリデンなどがあげられる。ただし、これらに限られるものではない。

【0059】

また、上記のPVA以外的高分子物質としてはメチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシブチルメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、アミノメチルヒドロキシプロピルセルロース、アミノエチルヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロース誘導体類、デンプン、トラガント、ペクチン、グルー、アルギン酸またはその塩、ゼラチン、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸またはその塩、ポリメタアクリル酸またはその塩、ポリアクリルアミド、ポリメタアクリルアミド、酢酸ビニルとマレイン酸、無水マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、クロトン酸など不飽和酸との共重合体、スチレンと上記不飽和酸との共重合体、ビニルエーテルと上記不飽和酸との共重合体および前記共重合体の塩類またはエステル類があげられる。重合時に助剤として各種界面活性剤あるいは無機分散剤などを適宜併用することも可能で、さらには本発明のPVA系樹脂を助剤として使用することも可能である。

【0060】

また、懸濁重合時に用いられる重合開始剤、連鎖移動剤は、塩化ビニル系の通常の懸濁重合において用いられるものを使用することができる。

【0061】

塩化ビニル系化合物の製造方法において用いる水性媒体の温度は、特に制限はないが、20℃程度の常温水はもとより、97℃程度の温水も用いられるが、重合時の昇温時間を短縮するために、重合時に常温の水の代わりに、あらかじめ加

温された水を用いる方法が好ましく、該方法をとる場合には、水はあらかじめ 40～97℃に加温しておくことが好ましく、好ましくは 40～重合開始温度程度（50～65℃）に加温されたものが好適に用いられる。

【0062】

懸濁重合時の重合温度は、当業者周知の範囲から、目的とするビニル系化合物の重合度に応じて任意に選択され、通常 30～80℃であることが好ましい。単量体／水の重量比が通常の 0.5～1.2 の範囲で実施されるが、重合中に水の追加注入を行なって重合に伴う体積収縮による液面低下を補うこともでき、その方が、フィッシュアイの生成を抑制することができるので好ましい。

【0063】

また、懸濁重合時の重合圧力も当業者周知の範囲から、目的とするビニル系化合物の重合度に応じて任意に選択される。

【0064】

懸濁重合時の攪拌は、特殊なものではなく、従来塩化ビニル単量体の懸濁重合方法で一般に採用されている公知の攪拌装置を使用することができる。攪拌翼としては、ファウドラ翼、パドル翼、タービン翼、ファンタービン翼、ブルマージン翼など汎用的に用いられているものでよいが、特にファウドラ翼が好ましく用いられる。またバッフルとの組み合わせも特に制限はなく、バッフルとしては板型、円筒型、D型、ループ型およびフィンガー型などがあげられる。

【0065】

さらに塩化ビニルの単独重合のみではなく、これと共重合可能な単量体との共重合も行なわれる。共重合可能な単量体としてはハロゲン化ビニリデン、ビニルエーテル、酢酸ビニル、安息香酸ビニル、アクリル酸、メタクリル酸およびそのエステル、マレイン酸またはその無水物、エチレン、プロピレン、スチレンなどがあげられる。

【0066】

また、塩化ビニルの重合時には、適宜使用される重合調整剤、ゲル化改良剤、帯電防止剤、PH調整剤などを添加することも任意である。

【0067】

以上、主として塩化ビニルの重合について説明したが、本発明のポリビニルアルコール系分散剤は必ずしも塩化ビニル用に限定されるものではなく、スチレン、メタクリレート、酢酸ビニルなど任意のビニル系化合物の懸濁重合用にも使用することができる。

【0068】

本発明の分散剤を用いることにより懸濁重合時の発泡を抑制することのでき、さらに、重合中の仕込み温水の温度に塩化ビニル系化合物の品質特性（粒径、粒径分布、可塑剤吸収性）が影響されることがない良好な塩化ビニル系化合物が得られる。

【0069】

【実施例】

以下に、本発明を実施例をあげて説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

【0070】

実施例 1

（ポリビニルアルコール系分散剤の製造）

酢酸ビニル 100 重量部、アセトアルデヒド 1.2 重量部、メタノール 4.7 重量部および酢酸ビニルに対して 0.0092 重量%のアセチルパーオキシサイド（APO）を重合缶に仕込み、窒素置換後加熱して沸点下で重合を開始し、反応時間約 5.7 時間後に重合率 91.8 重量%に達した時点で重合を停止した。ついで、未重合の酢酸ビニルを除去し、得られた重合体のメタノール溶液（40 重量%溶液）に、重合体酢酸ビニルユニット 1 モルに対して、7.4 ミリモルの水酸化ナトリウムをメタノール溶液で加え、35℃で 2 時間かけて、常法によりケン化して樹脂分 12 重量%の PVA 系樹脂（重合度 770、ケン化度 71.7 モル%、カルボニル基量 0.16 モル%）のケン化スラリーを調製した。

【0071】

つぎに上記で調製した PVA 系樹脂に金属化合物として酢酸マグネシウム 4 水和物の 10 重量%メタノール溶液を PVA 系樹脂 1 kg に対して 350 g の割合で添加し、25℃で 1 時間攪拌後ヌッチェで振り切り／乾燥を行なって酢酸マグ

ネシウム 1.25 モル% 含有した PVA 系樹脂を得た。得られた樹脂を 2 軸押出機に供給して、下記の押出し条件 A で押出熱処理を行ない、ポリビニルアルコール系分散剤を得た。

【0072】

熱処理前の酢酸マグネシウム含有 PVA 系樹脂のケン化度、重合度、カルボニル含有量について、および熱処理後のポリビニルアルコール系分散剤のケン化度、重合度について表 2 に示す。

【0073】

また、ポリビニルアルコール系分散剤の吸光度およびブロックキャラクターを測定した結果を表 3 に示す。

【0074】

ポリビニルアルコール系分散剤の吸光度測定の結果を図 1 に示す。

【0075】

<押出の条件>

2 軸押出機（テクノベル（株）製 KZW15、L/D=60、Φ=15、フルフライト、同方向回転）にて、樹脂温度が設定温度になるようにし、押出し熱処理を行なった。

【0076】

（押出し条件 A）

温度設定：C1/C2/C3/C4/C5/C6/C7/C8/D3=90/150/185/185/190/195/195/195/195℃

スクリュー回転数：200 rpm

フィード回転数：50 rpm

樹脂温度：195℃

C8 部ベント

【0077】

（押出し条件 B）

温度設定：C1/C2/C3/C4/C5/C6/C7/C8/D3=100/190/200/200/200/200/200/200℃

スクリー回転数: 200 rpm

フィード回転数: 50 rpm

樹脂温度: 200℃

C8部ベント

【0078】

(押出し条件C)

温度設定: C1/C2/C3/C4/C5/C6/C7/C8/D3=100/
195/205/205/205/205/205/205/205℃

スクリー回転数: 200 rpm

フィード回転数: 50 rpm

樹脂温度: 205℃

C8部ベント

【0079】

(押出し条件D)

温度設定: C1/C2/C3/C4/C5/C6/C7/C8/D3=100/
195/210/210/210/210/210/210/210℃

スクリー回転数: 200 rpm

フィード回転数: 50 rpm

樹脂温度: 210℃

C8部ベント

【0080】

<重合度>

JIS K 6726 に準拠して測定した。

【0081】

<ブロックキャラクターη>

¹³C-NMRで測定し(内部標準物質として3-(トリメチルシリル)-2, 2, 3, 3-d₄-プロピオン酸ナトリウム塩(3-(Trimethylsilyl)propionic-2, 2, 3, 3-d₄acid, sodium salt)を使用)により、38~49 ppmの範囲に見られるメチレン炭素部分に

基づ吸収〔(OH, OH) dyadの吸収、(OH, OR) dyadの吸収、(OR, OR) dyadの吸収、ただし、本発明において、Rは、アセチル基($\text{CH}_3\text{CO}-$)を表わす〕の吸収強度比から求められるもので、より具体的には下記式より算出される値である。

【0082】

$$[\eta] = (\text{OH}, \text{OR}) / 2 (\text{OH}) (\text{OR})$$

(ただし、(OH, OR)、(OH)、(OR)は、いずれもモル分率で計算するものとする。また、(OH)は ^{13}C -NMRの積分比により算出されるケン化度(モル分率)で、(OR)はその時の酢酸基のモル分率を示すものである。)

【0083】

<溶解性>

三角フラスコにPVA系樹脂5.0gおよびイオン交換水120gを入れて、室温下で30分攪拌し、さらに80℃で1時間攪拌を繰り返した後、20℃まで液温を下げて重量既知の化学分析用濾紙(Ag)で全量を吸引濾過する。さらに水5.0gで三角フラスコを洗浄して吸引濾過する操作を3回繰り返し、さらにイオン交換水3Lで吸引濾過を行なった後、該濾紙を105℃で3時間乾燥させて重量(Bg)を測定して、下式により溶解率(%)を算出して、溶解率が99.995以上を○、溶解率が99.995未満を×として、溶解性を調べた。

$$\text{溶解率}(\%) = 100 - [(B - A) / 5.0 \times 100]$$

【0084】

<吸光度>

紫外可視近赤外分光光度計(日本分光(株)製V-560)を用いて、波長215nm、280nm、320nmにおいて、ポリビニルアルコール系分散剤の0.1重量%水溶液の吸光度を測定した。

【0085】

(塩化ビニルの懸濁重合)

内容積2000Lのリフラックスコンデンサー付き重合槽に、実施例1で得られたポリビニルアルコール系分散剤を450g、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート260g、脱イオン水900kg、塩化ビニルモノマー60

0 kg を仕込み攪拌しながら、ジャケットに熱水を通して 57℃ まで昇温し、重合を開始した。重合開始時の重合槽内の圧力は、7.0 kg/cm²G であった。重合槽内の圧力が 6.0 kg/cm²G に低下したところで、未反応モノマーを回収し、重合体スラリーを器外に取り出し、脱水、乾燥を行なって、塩化ビニル樹脂を得た。重合槽内のドライフォームの発生状態および得られた塩化ビニル樹脂について、下記の評価を行なった。評価結果を表 4 に示す。

【0086】

<スケール付着状態>

重合槽内のドライフォームの発生状態を、リフラックスコンデンサーへのスケールの付着状態を観察することで評価した。評価基準は下記の通りである。

○・・・スケールの付着が見られなかった。

△・・・スケールの付着が少量見られた。

×・・・スケールの付着が多量に見られた。

【0087】

<泡状重合体の量>

塩化ビニル樹脂 10 kg を、JIS Z-8801 に準じた 48 メッシュのふるいを用いてふるい分け、そのふるいの上の残量を測定し、その割合を求めた。

【0088】

<塩化ビニル樹脂のかさ比重>

JIS K-6721 に準じて測定を行なった。

【0089】

<フィッシュアイ>

以下の A、B の 2 種の評価を行なった。

【0090】

(評価 A: トリメリット酸エステル法)

得られた塩化ビニル系化合物の粒子 100 重量部、トリス (2-エチルヘキシル) トリメリレート 50 重量部、鉛系粉末安定剤 3 重量部を 155℃ で 5 分間ロール練りして 0.3 mm 厚のシートを作製し 25 cm² 当たりの 3 分後、4 分後、5 分後、7 分後のフィッシュアイの数を測定した。

【0091】

(評価B: DOP法)

得られた塩化ビニル系化合物の粒子100重量部、DOP（フタル酸ジ-2-エチルーヘキシル）50重量部、ジオクチル錫ジラウレート3重量部、およびステアリン酸亜鉛1重量部、ステアリルアルコール0.5重量部を用いて、上記Aと同様に評価した。

【0092】

実施例2～12

表1に示すアセトアルデヒド、メタノールおよびAPOの添加量にしたこと以外は、実施例1と同様にして、所定の重合率に至るように重合を行ない、表2および表3に示すポリビニルアルコール系分散剤を得た。得られた分散剤の含有量、ケン化度、カルボニル基含有率、添加した金属化合物、および添加量を表2に、押出し条件、押出熱処理の吸光度の測定結果、残存脂肪酸エステル基のブロックキャラクターの結果を表3に示されるポリビニルアルコール系分散剤を得て、実施例1と同様に溶解性を調べた後、実施例1と同様に塩化ビニルの濁重合を行なって、同様にスケール付着状態、泡状重合体の量、かさ比重、およびフィッシュアイについて評価をおこなった。その結果を表4に示す。

【0093】

実施例2のポリビニルアルコール系分散剤の吸光度測定の結果を図2に示す。

【0094】

比較例1

実施例1と同様の組成を用いて、表2および表3に記載のポリビニルアルコール系分散剤を得た。ただし、熱処理工程を、押出熱処理ではなく、熱処理缶にて熱処理を行なった。熱処理温度は、150℃、熱処理時間は5時間であった。

【0095】

得られたポリビニルアルコール系分散剤の溶解性を調べた後、実施例1と同様に塩化ビニルの懸濁重合を行なって、同様にスケール付着状態、泡状重合体の量、かさ比重、およびフィッシュアイについて評価をおこなった。その結果を表4に示す。

【0096】

【表1】

表 1

	酢酸ビニル (重量部)	アセトアルデヒド (重量部)	メタノール (重量部)	APO (重量%)	重合率 (重量%)
実施例1	100	1.2	4.7	0.0092	91.8
実施例2	100	1.0	40	0.04	90.3
実施例3	100	1.0	50	0.05	91.4
実施例4	100	1.0	50	0.06	95.0
実施例5	100	1.2	60	0.07	95.0
実施例6	100	1.0	50	0.06	95.0
実施例7	100	1.0	50	0.06	95.0
実施例8	100	0.8	50	0.05	90.0
実施例9	100	1.2	4.7	0.0092	91.8
実施例10	100	1.2	4.7	0.0092	91.8
実施例11	100	1.2	4.7	0.0092	91.8
実施例12	100	0.6	30	0.03	20.0

【0097】

【表 2】

表 2

	けん化度 (モル%)	重合度	カルボニル基 含有量 (モル%)	金属化合物		樹脂温度 (°C)
				種類	含有量 (mol%)	
実施例 1	71/71.5	770/720	0.16	酢酸マグネシウム	1.25	195
実施例 2	72/72.8	800/752	0.13	酢酸マグネシウム	0.75	195
実施例 3	72/72.6	730/725	0.16	酢酸マグネシウム	0.35	195
実施例 4	71.5/71.7	700/638	0.17	酢酸マグネシウム	0.2	195
実施例 5	71.5/72	655/600	0.19	酢酸マグネシウム	2.5	195
実施例 6	71.5/71.7	700/630	0.17	酢酸カルシウム	1	195
実施例 7	71.5/71.9	700/673	0.17	プロピオン酸カルシウム	0.15	195
実施例 8	75.0/75.5	800/754	0.13	酢酸ナトリウム	1.4	195
実施例 9	71/71.5	770/720	0.16	酢酸ナトリウム	1.25	200
実施例 10	71/71.5	770/720	0.16	酢酸マグネシウム	1.25	205
実施例 11	71/71.5	770/720	0.16	酢酸マグネシウム	1.25	210
実施例 12	80/81.6	1100/1020	0.08	酢酸マグネシウム	0.75	195
比較例 1	71.1/72	770/730	0.16	酢酸マグネシウム	0.75	—

注) けん化度および重合度は、(熱処理前の値) / (熱処理後の値) を表わし、カルボニル基含有量は熱処理前の値を表わす。

【0098】

【表 3】

表 3

	水溶液の各波長における吸光度			ブロックキャラクター η
	215nm	280nm	320nm	
実施例 1	0.371	0.435	0.226	0.55
実施例 2	0.398	0.466	0.261	0.59
実施例 3	0.401	0.464	0.280	0.57
実施例 4	0.380	0.430	0.246	0.56
実施例 5	0.381	0.445	0.248	0.56
実施例 6	0.340	0.398	0.200	0.54
実施例 7	0.300	0.328	0.170	0.53
実施例 8	0.367	0.331	0.236	0.62
実施例 9	0.420	0.457	0.265	0.58
実施例 10	0.448	0.484	0.300	0.62
実施例 11	0.469	0.505	0.341	0.59
実施例 12	0.380	0.420	0.210	0.55
比較例 1	0.598	0.572	0.505	0.47

【0099】

【表 4】

表 4

	溶解性	スケール 付着状態	泡状重合体 の量 (重量%)	かさ比重	フィッシュアイ					
					評価 A			評価 B		
					3分	5分	7分	3分	5分	7分
実施例 1	○	○	0.02	0.52	100	11	0	50	3	0
実施例 2	○	○	0.02	0.51	99	8	0	53	2	0
実施例 3	○	○	0.01	0.53	112	13	0	62	4	0
実施例 4	○	○	0.03	0.51	114	13	0	55	3	0
実施例 5	○	○	0.02	0.52	106	14	1	51	4	0
実施例 6	○	△	0.04	0.5	123	16	1	62	8	0
実施例 7	○	△	0.04	0.49	122	18	0	66	7	0
実施例 8	○	○	0.005	0.53	98	9	0	55	8	0
実施例 9	○	○	0.008	0.52	87	5	0	44	2	0
実施例 10	○	○	0.004	0.52	82	6	0	42	1	0
実施例 11	○	○	0.008	0.53	79	5	0	41	1	0
実施例 12	○	○	0.03	0.54	131	18	1	56	11	1
比較例 1	×	×	0.42	0.47	220	28	3	82	12	2

【0100】

【発明の効果】

分子内にカルボニル基を有し、残存脂肪酸エステル基のブロックキャラクターが0.5以上であるPVA系樹脂であって、PVA樹脂の0.1重量%水溶液の紫外線吸収スペクトルによる215nm、280nm、320nmのそれぞれの吸光度が0.1以上であるポリビニルアルコール系分散剤を使用することで、懸濁重合時の界面活性性能と発泡抑制の両立ができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】

実施例1で得られたポリビニルアルコール系分散剤の0.1重量%水溶液の吸光度測定の結果のグラフである。横軸が波長（nm）、縦軸が吸光度を示す。

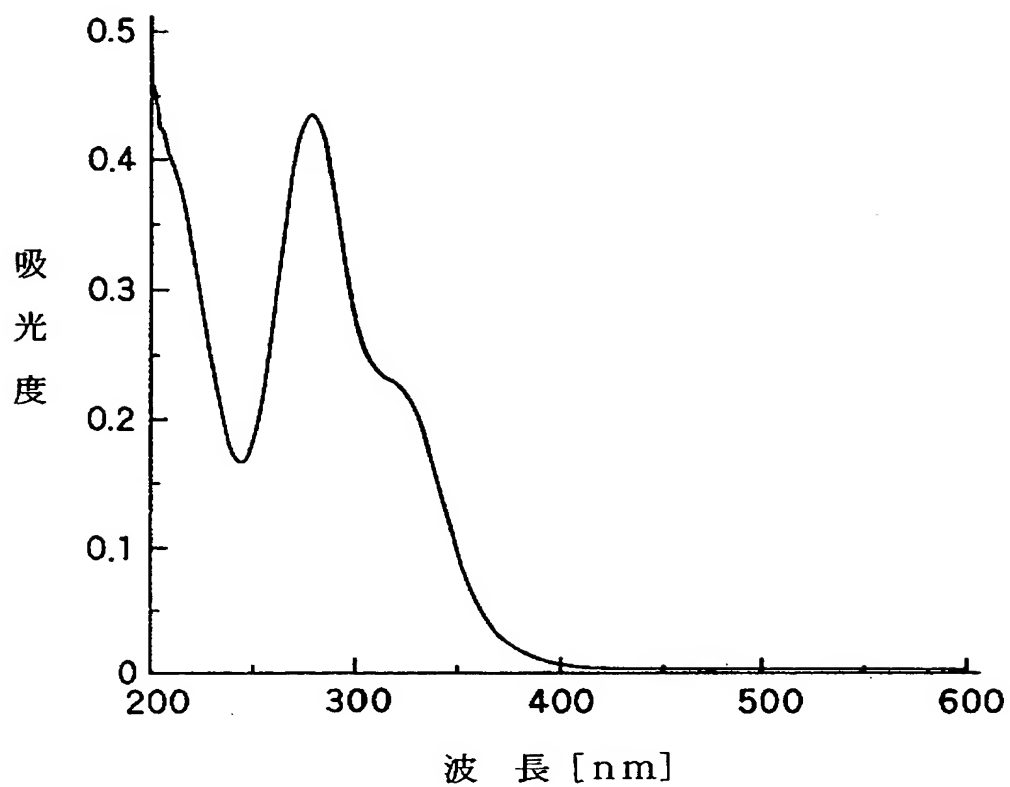
【図2】

実施例2で得られたポリビニルアルコール系分散剤の0.1重量%水溶液の吸光度測定の結果のグラフである。横軸が波長（nm）、縦軸が吸光度を示す。

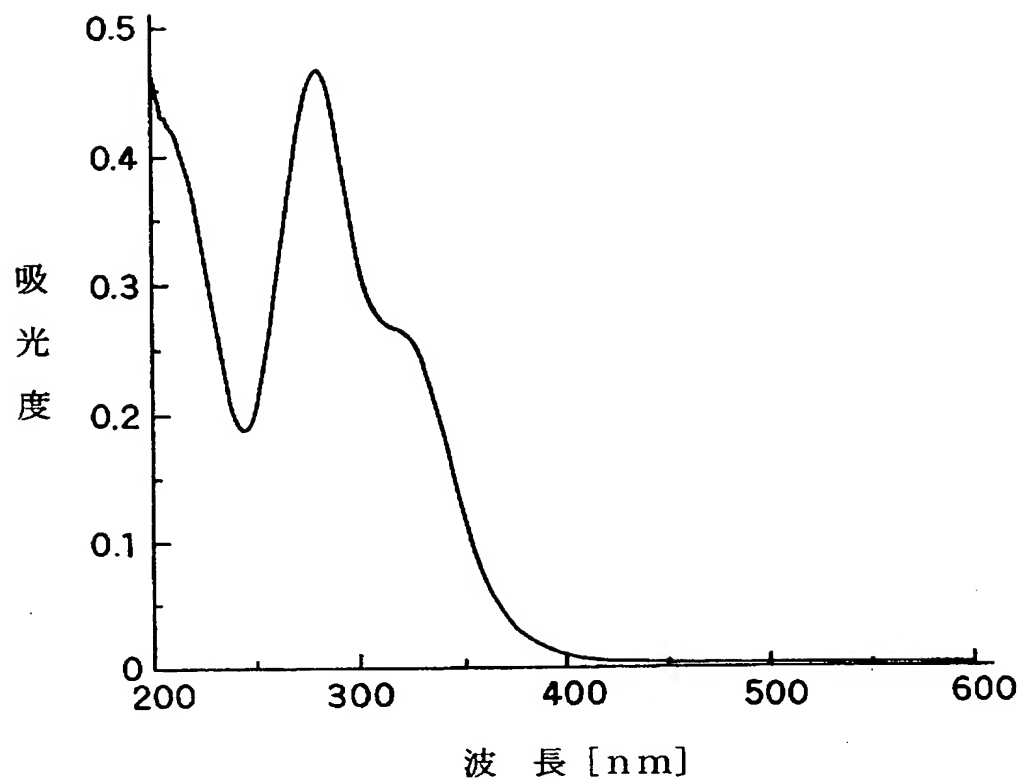
【書類名】

図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、ビニル系化合物の重合に使用した場合に、重合中の発泡を抑制することのできるポリビニルアルコール系樹脂からなるポリビニルアルコール系分散剤を提供することを目的とする。

【解決手段】 分子内にカルボニル基を有し、残存脂肪酸エステル基のブロックキャラクターが0.5以上であるポリビニルアルコール系樹脂であって、ポリビニルアルコール樹脂の0.1重量%水溶液の紫外線吸収スペクトルによる215nm、280nm、320nmのそれぞれの吸光度が0.1以上である。

【選択図】 図1

特願 2 0 0 3 - 0 2 2 3 7 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 4 1 0 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区野崎町 9 番 6 号

氏 名

日本合成化学工業株式会社

2. 変更年月日

1 9 9 7 年 4 月 2 1 日

[変更理由]

住所変更

住 所

大阪府大阪市北区大淀中一丁目 1 番 8 8 号 梅田スカイビル
タワーイースト

氏 名

日本合成化学工業株式会社